

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-124597

⑬ Int. Cl.⁴C 25 D 7/00
H 01 B 1/02
5/02

識別記号

庁内整理番号

H-7325-4K
Z-8222-5E
A-7227-5E

⑭ 公開 昭和61年(1986)6月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 銀被覆電気材料

⑯ 特 願 昭59-245798

⑰ 出 願 昭59(1984)11月20日

⑱ 発 明 者 志 賀 章 二 日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内
⑱ 発 明 者 須 田 英 男 日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内
⑱ 発 明 者 柴 田 宣 行 日光市清滝町500番地 古河電気工業株式会社日光電気精銅所内
⑲ 出 願 人 古河電気工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
⑳ 代 理 人 弁理士 笑 浦 清

明 細 書

1. 発明の名称

銀被覆電気材料

2. 特許請求の範囲

表面から厚さ 0.05μ 以上の表層が Ni, Co 又はこれらの合金からなる基材上に、Ag 又は Ag 合金を部分被覆し、露出する基材表面と部分被覆した Ag 又は Ag 合金層上に、In, Zn, Sn, Pd 又はこれらの合金を $0.01 \sim 1.0 \mu$ の厚さに被覆したことを特徴とする銀被覆電気材料。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はスイッチ、リレー、コネクタなどの電気接点や半導体リードフレーム、回路導体等に用いられる銀被覆電気材料に関し、特に貴金属である Ag を節約するも優れた性能を示す電気材料を提供するものである。

(従来の技術)

貴金属である Ag は高い導電性と優れた耐食性を示すため、Cu, Fe, Al, Ni 又はこれらの合金からなる基材上に被覆し、電気、電子部品に多用されている。例えばスイッチ等の接点では、りん青銅、Cu-Be 合金、黄銅等の Cu 系基材又はステンレス基材に Ag を被覆したものが用いられ、半導体用リードフレームでは、Fe, Ni, Cu 又はこれらの合金からなる基材を成型したリードフレームの半導体素子を搭載するタブ部やワイヤーボンドするインナーリード部に Ag を $1 \sim 5 \mu$ の厚さに被覆している。被覆する Ag としては、純 Ag の他に Ag-Cu, Ag-Zn, Ag-Au, Ag-Pb, Ag-Se 等の合金が用いられ、被覆にはメッキ、PVD、圧延クラッド、溶接等種々の方法を用い、基材上に所望の厚さに被覆している。

Ag の被覆は良好な電氣的接続と、これを維持させることにあり、通常は基材を所望形状に成形した後、その全面又は所定部分に Ag を被

覆したり、板や条の全面又はストライプ状に Ag を被覆しているが、多くの場合は全面 Ag 被覆が用いられている。しかしスイッチ接点やコネクターとしての Ag 被覆の必要性は接点部に限られ、他端部は半田付けや機械的圧着などの端子となり、またリードフレームにおいても Ag 被覆の必要性はインナーリード部に限られ、アウターリード部は半田付け端子となることから、Ag を節約するため端子部等への Ag 被覆を止める要求が強い。例えば第4図(イ)、(ロ)に示すように板条の基材(1')の一部長手方向に Ag をストライプ状に被覆して、Ag 層(3')を形成し、該 Ag 被覆部を接点に使用し、Ag 被覆のない部分を端子に使用することが試みられている。

しかしながら基材である Cu 系合金やステンレス等は腐食し易く、半田付けや圧着による接合に重大な障害となり易い。このため第5図(イ)、(ロ)に示すように板条の基材(1')の全面に Ni 又は Ni 合金を被覆してその表層

金属上に、In、Zn、Sn、Pd 又はこれ等の合金を 0.01 ~ 1.0 μ の厚さに被覆したことを特徴とするものである。

即ち本発明材料は第1図(イ)、(ロ)に示すように表面から厚さ 0.05 μ 以上の表層(2)が Ni、Co 又はこれらの合金からなる基材(1)、例えば Ni、Co 又はこれらの合金からなる板条素材を基材(1)とするか、或いは Cu、Cu 合金、ステンレス等からなる板条素材を基材(1)とし、その表面に Ni、Co 又はこれらの合金を 0.05 μ 以上の厚さに被覆して表層(2)を形成する。このような基材(1)の表層(2)上の一部に Ag 又は Ag 合金を所望の厚さに被覆して Ag 層(3)を形成し、更に露出する表層(2)と被覆した Ag 層(3)上に、In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金を 0.01 ~ 1 μ の厚さに被覆して最外層(4)を形成したものである。当該最外層は必要に応じて表層(2)の必ずしも全面でなくともよい。

Ni、Co 又はこれらの合金としては、Ni、

(2')を形成し、その一部長手方向に Ag をストライプ状に被覆して Ag 層(2')を形成することが行なわれている。

(発明が解決しようとする問題点)

Ni は一般に耐食性であるが、表面に薄い強固な酸化膜を速やかに発生するため、半田付けなどではこれを除去しなければならず、活性度の高い、即ち腐蝕性の強いフラックスが必要となり、このようなフラックスの使用はフラックスの残留やフラックスの蒸気により電気、電子部品としての特性劣化の原因となる。更に Ag は硫化され易いため、その用途が限定され、高価な Au や Pd を必要とする場合も少なくない。

(問題点を解決するための手段)

本発明はこれに鑑み種々検討の結果、Ag を節約するも上記欠陥を解消した銀被覆電気材料を開発したもので、表面から厚さ 0.05 μ 以上の表層が Ni、Co 又はこれ等の合金からなる基材上に、Ag 又は Ag 合金を部分被覆し、露出する基材表面と部分被覆した Ag 又は Ag 合

Co の他に、Ni-Co、Ni-Fe、Ni-P、Ni-Co-P、Ni-Cr、Ni-B、Co-P、Co-P 等の合金を用いる。Ag 又は Ag 合金としては純 Ag の外に Ag-Cu、Ag-Zn、Ag-Au、Ag-Pd、Ag-Sb、Ag-Se 等の合金を用いる。また In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金としては In、Sn、Zn、Pd の外に In-Sn、Sn-Pb、Zn-Sn、Pd-Ni、In-Zn、Zn-Cd 等の合金を用いる。

(作 用)

基材の Ni、Co 又はこれらの合金からなる表層は、基材の腐食を防止し、基材上に被覆する Ag 又は Ag 合金層との拡散反応を抑制するバリアーとして働き、また In、Sn、Zn、Pd 又はこれらの合金からなる最外層は前記従来材料における不都合を解消するものである。即ち Ni、Co 又はこれらの合金からなる表層の表面に起る強固な酸化被覆の発生を Pd 又はその合金からなる最外層により酸化し難いもの

とし、In, Sn, Zn又はその合金からなる最外層は軟質の薄い酸化被覆とし、半田付け等のろう付けや機械的圧着、例えばかしめなどによる電氣的接続を大幅に改善する。更にIn, Sn, Zn, Pd等はAgと合金化し、Ag層の最大の欠陥である硫化を大幅に防止することができる耐硫化性の表面を形成する。

In, Sn, Zn, Pd又はこれらの合金による最外層の上記効果は、厚さ0.05 μ 以上のNi, Co又はこれらの合金からなる表層との組み合わせにより発揮できるものである。即ちIn, Sn, Zn, PdはCu系材料と反応しやすく、Ni, Co又はこれらの合金からなる表層の厚さが0.05 μ 未満では上記反応を防止することができないためである。またIn, Sn, Zn, Pd又はこれらの合金からなる最外層の厚さを0.01～1.0 μ としたのは厚さが0.01 μ 未満では上記効果が得られず、厚さが1.0 μ を越えるとAg層に期待するAg本来の電気伝導性が得られなくなるため、特に

向にAgを幅4mm、厚さ1.8 μ のストライプ状にメッキしてAg層を形成した。ストライプ状メッキにはテープシール法により、AgCN 45g/l, KCN 40g/l, K₂CO₃ 15g/lからなる25℃の温浴を用い、2.5A/dm²の電流密度で行なった。次にストライプ状のAg層と露出するNi-10%Co合金メッキの表面に日進化成膜製のPNP-80浴(pH 8.9、浴温25℃)を用い、1.5A/dm²の電流密度でPd-20%Ni合金を0.03 μ と0.1 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(2) 実施例(1)において、PNP-80浴に替えてSnSO₄ 50g/l, H₂SO₄ 40g/l, ニカワ 1.0g/lからなる15℃の浴を用い、5.0A/dm²の電流密度でSnを0.15 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(3) 同様にしてPNP-80浴に替えてZn(CN)₂ 60g/l, NaCN 40g/l,

0.02～0.5 μ の薄い被覆とすることが望ましい。

尚、Ni, Co系、Ag系、In, Sn, Zn, Pd系等の被覆は任意の方法で行なえばよいが、特に電気メッキ法は共通して利用できるように実用的な方法であり、更にPVD、クラッド、溶接、化学メッキ等の方法も適宜使用することができる。

(実施例)

(1) 厚さ0.25mm、幅15mmの黄銅条(Cu-35%Zn)を基材とし、その全面に厚さ12 μ のAgメッキを施してAg層を形成した後、プレス成型によりL字状に折り曲げたものが小型スイッチ用接点に用いられている。このような接点においてAgを節約するため、基材の全面にNiSO₄ 240g/l, CoSO₄ 20g/l, NiCl₂ 30g/l, H₃BO₃ 45g/lからなる45℃の温浴を用い、2.5A/dm²の電流密度によりNi-10%Co合金を0.8 μ の厚さに全面メッキして表層を形成し、その片面長手方

NaOH 80g/lからなる25℃の温浴を用い、2.5A/dm²の電流密度でZnを0.05 μ と0.10 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

(4) 同様にしてPNP-80浴に替えてIn(OH)₃ 50g/l, NaCN 150g/l, α グルコース 20g/l, NaOH 30g/lからなる25℃の温浴を用い、2.0A/dm²の電流密度でZnを0.04 μ と0.08 μ の厚さにメッキして最外層を形成し本発明電気材料を作成した。

尚比較のため実施例(1)において、PNP-80浴によるPd-20%Ni合金メッキを省略して最外層を形成しない比較用電気材料及びPNP-80浴によりPb-20%Ni合金を0.008 μ の厚さにメッキして最外層を形成した比較用電気材料、更に実施例(2)においてSnを0.008 μ の厚さにメッキして最外層を形成した比較用電気材料を作成した。

これ等電気材料を第2図に示すようにプレス成型によりL字形に折り曲げ、その端子部を電

気導体(5)に半田付け(6)により取付け、Ag層(3)を接点部とする小型スイッチを作成して使用された。尚図において(1)は黄銅条からなる基材、(2)は表層、(4)はIn, Zn, Sn, Pd又はこれらの合金からなる最外層を示す。

これ等の接点材を各種評価するための劣化加速処理として、100℃の大気中に1000時間放置した後、JEIDA-25に準じて40℃のH₂S 3ppmの雰囲気中に24時間暴露した。これについて常法より接点部にAgブルーを50gの荷重で押し当て、100mA(DC)の電流を流して接触抵抗を測定した。また露出する表層についてMIL法に準じ共晶半田浴(235℃)の中に5秒間浸漬して半田濡れ面積を求めた。更に上記各電気材料についてAgのマイグレーションによる絶縁劣化障害を調べるため、それぞれ定性濾紙上に12.0mmの間隔で対置し、45V(DC)の電圧を印加して温度40℃、湿度85%の恒温恒湿度槽内に24時間保持し、濾紙上のマ

イナス側からプラス側に向って黒色Agの成長する距離を比較した。これ等の結果を第1表に示す。

第1表

電極材料	最 外 層		接触抵抗 (Ω)	半田濡れ性 (%)	マイグレーション (mm)
	メッキ金属	メッキ厚さ(μ)			
実施例(1)	Pd-20%Ni	0.03	12.1	90	5
	"	0.1	5.9	95	2
実施例(2)	Sn	0.15	10.0	90	4
	"	0.5	7.7	96	4
実施例(3)	Zn	0.05	15.6	80	6
	"	0.1	11.2	85	4
実施例(4)	In	0.04	9.4	88	6
	"	0.085	8.0	90	5
比較例(1)	-	-	> 100	< 10	12
(2)	Pd-20%Ni	0.008	35.9	50	8
(3)	Sn	0.008	58.0	40	8

第1表から明らかなように本発明電気材料(実施例(1)~(4))は何れも従来材料(比較例(1))と比較し、Ag層の耐酸化性と表層の半田付け性を大巾に向上し、貴金属としてのAgを節約し得ることが判る。またAgのマイグレーションによる絶縁劣化障害も、マ

イグレーションの速度が50%以下に低減していることが判る。このことはAg層レジンモールドして直流回路に使用する場合に起り易い短絡障害を大巾に防止できることを示すものである。(5)第3図に示すDIP型レジンモールドIC用リードフレームにおいて、NiSO₄ 240g/l, H₃BO₃ 30g/l, pH 3.0の45℃の温浴を用い、3.5A/dm²の電流密度で全面Niメッキ(厚さ2.0 μ)して表層を形成した後、半導体素子を搭載するタブ部(7)と、素子上の電極パッドとワイヤーボンドするインナーリード部(8)のワイヤーボンド部(図に示す点線内)にAgCN 45g/l, KCN 45g/l, KCl 40g/l, K₂CO₃ 15g/lからなる25℃の温浴を用い、2.5A/dm²の電流密度でAgをスポット状に部分メッキ(厚さ2.5 μ)してAg層を形成し、更に日進化成膜製PNP-80浴(pH 8.9, 浴温25℃)を用い、全面(Ag表面と表層の露出面)にPd-20%Ni合金メッキを施し、素子上の電

極とインナーリード部(8)をワイヤーボンドした。その結果極めて良好であり、全く異常が認められなかった。またワイヤーのボンド強さをテストしたところ11.4gを示した。次にこれをレジンモールドした後、アウターリード部(9)に共晶半田を予備半田付けした。この半田付けにはハロゲン系の活性フラックスを用いることなく、非活性のロジンフラックスにより良好な半田付けを行なうことができた。

比較のため最外層のPd-20%Ni合金メッキを省略したリードフレームを用い、同様に素子搭載、ワイヤーボンドしたところ、ダイボンドとワイヤーボンドの加熱によりAg層部に部分的に黒点が発生し、ワイヤーボンドの強さも8.1gと低く、レジンモールド後のアウターリード部の予備半田付けには活性なフラックスを必要とし、しかも半田濡れ面積は80%以下と低いものであった。

発明の効果)

このように本発明によれば貴金属であるAg

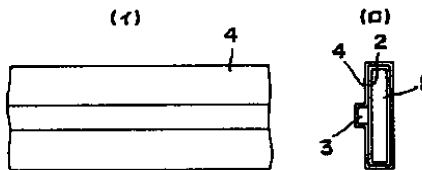
を節約するも、電気材料としての優れた半田付け性や機械的電気接続における接続性を長期にわたり維持することができる顕著な効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

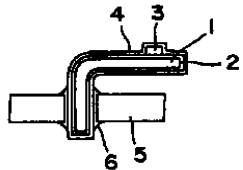
第1図(イ)、(ロ)は本発明電気材料の一例を示すもので、(イ)は平面図、(ロ)は断面図、第2図は本発明電気材料を用いた小型接点の一例を示す断面図、第3図はDIP型レジンモールドIC用リードフレームの一例を示す平面図、第4図(イ)、(ロ)は従来電気材料の一例を示すもので(イ)は平面図、(ロ)は断面図、第5図(イ)、(ロ)は従来電気材料の他の一例を示すもので、(イ)は平面図、(ロ)は断面図である。

- 1, 1' ... 基材
- 2, 2' ... 表層
- 3, 3' ... Ag層
- 4 ... 最外層

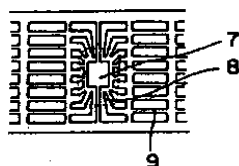
第1図



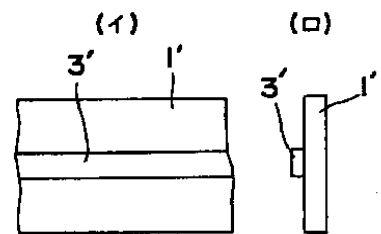
第2図



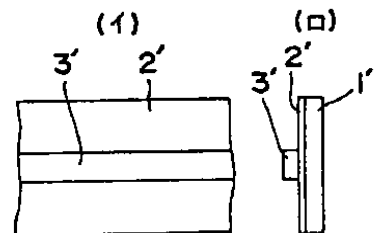
第3図



第4図



第5図



- 5 ... 導体
- 6 ... 半田付け部
- 7 ... タブ部
- 8 ... インナーリード
- 9 ... アウターリード

代理人 弁理士 眞 浦



PAT-NO: JP361124597A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 61124597 A
TITLE: SILVER-COATED ELECTRIC
MATERIAL
PUBN-DATE: June 12, 1986

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHIGA, SHOJI	
SUDA, HIDEO	
SHIBATA, NOBUYUKI	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE	N/A

APPL-NO: JP59245798
APPL-DATE: November 20, 1984

INT-CL (IPC): C25D007/00 , H01B001/02 ,
H01B005/02

US-CL-CURRENT: 428/615

ABSTRACT:

PURPOSE: To maintain the electrical connecting characteristic of an electric material over a long period of time by coating partially Ag (alloy) on a base material having a base material having a Ni

and Co surface layer and further coating In, Sn, Zn, Pd, etc. to a specific thickness on the such coating and the exposed surface of the base material.

CONSTITUTION: The Ag or Ag alloy is partially coated to a desired thickness on the surface of the base material 1 of the plate-shaped base material of which the surface layer 2 having $\geq 0.05\mu$ thickness is formed of Ni, Co or the alloy thereof to form the Ag layer 3 on said surface. The In, Sn, Zn, Pd or the alloy thereof is coated to $0.01\sim 1.0\mu$ thickness on the exposed surface layer 2 and Ag layer 3 to form the outermost layer 4. The excellent solderability as the electric material and the connecting characteristic in mechanical and electrical connection are thus maintained over a long period of time even if the amt. of the Ag to be used is economized.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio